

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 452**

51 Int. Cl.:

C08G 77/62 (2006.01)

C04B 35/589 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2013** **PCT/EP2013/002645**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014** **WO14032817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2013** **E 13763185 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 2890729**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros precerámicos termoplásticos**

30 Prioridad:

30.08.2012 EP 12006145

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.06.2020

73 Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es:

RICHTER, FRANK;
KRICHEL, MATTHIAS;
DECKER, DANIEL;
MOTZ, GUENTER y
SCHMALZ, THOMAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 769 452 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polímeros precerámicos termoplásticos

Introducción

- 5 El sector de los materiales cerámicos se puede subdividir básicamente en los silicatos utilizados para materiales cerámicos de uso cotidiano y materiales cerámicos sanitarios y los materiales cerámicos de alto rendimiento utilizados para materiales cerámicos de ingeniería (Ralf Riedel, Aleksander Gurlo, Emanuel Ionescu, "Chem. Unserer Zeit", 2010, 44, 208 - 227). A los materiales cerámicos de alto rendimiento pertenecen materiales cerámicos que se preparan a base de materiales oxídicos (p. ej., Al_2O_3) y materiales no oxídicos.
- 10 Aquí se podrían mencionar materiales cerámicos basados, p. ej., en nitruro de silicio (Si_3N_4) y carbonitruro de silicio (SiCN), los cuales poseen extraordinarias propiedades termomecánicas. Así, p. ej., en función de la estequiometría de la composición de los carbonitruros de silicio no se encuentra tendencia alguna a la cristalización hasta aprox. 1350°C en una atmósfera inerte. (Christoph Konetschny, Dusan Galusek, Stefan Reschke, Claudia Fasel, Ralf Riedel, "Journal of the European Ceramic Society", 19, 1999, páginas 2789 - 2769). Al aire, su estabilidad alcanza hasta 1500°C .
- 15 Los materiales cerámicos de alto rendimiento, tales como, p. ej., materiales cerámicos de Si_3N_4 y SiCN se emplean, en virtud de sus propiedades, de manera creciente en los sectores de las aplicaciones a alta temperatura (técnica energética, construcción de automóviles, astronáutica, etc.), la técnica médica, el tratamiento de materiales, en la técnica del procedimiento química o bien como material funcional en la microelectrónica.
- 20 La fabricación de componentes cerámicos tiene lugar, por lo general, a través de un tratamiento de tecnología en polvo. Con ello se quiere dar a entender que al material de partida en forma de polvo se le da una forma, que a continuación se compacta sin que con ello se produzca una fundición (sinterización).
- 25 Para materiales cerámicos basados puramente en óxidos de metales y en nitruros puede utilizarse exclusivamente este método, dado que el punto de fusión de estos materiales cerámicos es demasiado elevado para un tratamiento o el material se descompone previamente. Sería deseable un tratamiento mediante tecnologías conformadoras clásicas, difundidas en la industria, tales como, p. ej., moldeo por inyección o procedimientos de colada convencionales utilizando materiales líquidos o fundidos, ya que con ello se reducen enormemente los tiempos de cadencia, se disminuye el consumo de material y, adicionalmente, se podría trabajar de una forma con ahorro de energía.
- 30 Para la preparación de materiales cerámicos no oxídicos en el sistema de silicio-carbono-nitrógeno (SiCN) se conoce, por el contrario, polímeros precerámicos, basados en silicio. Con el fin de que estos polímeros precerámicos encuentren uso en procesos continuos industriales, sus propiedades deben ser reproducibles y estables a lo largo de un prolongado espacio de tiempo.
- 35 Se presupone una disponibilidad comercial de los materiales de partida correspondientes. Al mismo tiempo es decisiva una transformación respetuosa con las fuentes renovables y, por consiguiente, económica para un amplio empleo industrial.
- 40 Los únicos polímeros precerámicos para la preparación de materiales cerámicos de SiCN que cumplen los requisitos según una disponibilidad comercial a escala de tonelada a precios aceptables es el grupo de los organopolisilazanos (OPSZ), denominados en lo que sigue polisilazanos. Los polisilazanos (p. ej., KiON ML 33 y KiON HTT 1800) pueden adquirirse actualmente de AZ Electronic Materials y de Clariant. La preparación tiene lugar tal como se describe en el documento EP 1232162 B1 mediante el procedimiento de amoníaco líquido.
- 45 Polisilazanos que se preparan según el documento EP 1232162 B1 (documento US 6.329.487) son líquidos, poco viscosos ($< 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) y poseen un peso molecular relativamente bajo ($< 2500 \text{ g/mol}$). Los polisilazanos líquidos tienen fundamentalmente la desventaja decisiva de que su aplicación no es posible con técnicas de tratamiento determinadas, ya mencionadas arriba. Las técnicas de tratamiento clásicas de la industria de los polímeros (p. ej., extrusión) tampoco son posibles. Otro inconveniente de los polisilazanos líquidos, tal como se describen por el documento EP 1232162 B1, estriba en su peso molecular relativamente bajo. Este es el responsable en última instancia de un rendimiento cerámico bajo. Por lo tanto, es deseable preparar polisilazanos de elevado peso molecular, sólidos y fundibles. Además, en los documentos US 2010/112749, US 5.198.488 se describen diferentes procedimientos para la preparación de polisilazanos precerámicos. El documento US 2004/0076573 se ocupa del tratamiento de productos secundarios que resultan durante la preparación de polisilazano mediante amonólisis.
- 50 Por lo tanto, existe una urgente necesidad de un método que, partiendo de los polisilazanos poco viscosos, líquidos, arriba descritos, proporcione polisilazanos de elevado peso molecular, sólidos y fundibles. Este método debería proporcionar polímeros reproducibles que sean térmicamente estables, fundibles y solubles, así como que posean un elevado peso molecular. Son estables al almacenamiento durante al menos 12 meses y se pueden elaborar con métodos industriales. A este respecto, se pueden mencionar a modo de ejemplo: extrusión, moldeo por inyección, hilatura en masa fundida, calandrado, insuflado de láminas y cuerpos huecos, conformación por rotación,
- 55

sinterización en lecho fluido, inyección a la llama y prensado por inyección (RTM o bien DP-RTM).

En la bibliografía están documentados diferentes métodos para transformar polímeros precerámicos líquidos, basados en silazano en precursores sólidos.

- 5 • El uso de catalizadores sólidos de carácter básico juega en este caso un gran papel. Así, el documento EP 332357 A1 describe el uso de alcóxidos para aumentar el peso molecular de los materiales de partida líquidos y obtener productos sólidos.
- 10 • Ciertamente, con ello se obtienen productos, cuyo rendimiento cerámico es mayor que el de las sustancias de partida, pero la capacidad de reproducción del método es limitada, los productos están altamente reticulados y, con ello, a menudo son insolubles y no fundibles, por lo tanto solo es posible de manera insuficiente un tratamiento ulterior.
- 15 • El uso de sustancias de ácidos de Lewis es asimismo conocido. Sin embargo, esto no se adecua para las materias primas comercialmente disponibles, dado que conducen a productos no fundibles.
- Otro método para aumentar el peso molecular consiste en la acción de complejos de metales de transición, en especial el uso de carbonilos de Ru tal como se describe por Y. Blum o por Z. Xie, X. Hu, Z. Fan, W. Peng, X. Li, W. Gao, X. Deng, Q. Wang. También aquí se obtiene un polímero altamente reticulado, cuyo rendimiento cerámico es ciertamente elevado, pero no puede ser tratado ulteriormente, dado que el producto no es soluble y no es fundible. No se consiguió la aplicación a polisilazanos comercialmente disponibles, no se observó modificación alguna del peso molecular o del estado de agregado.
- 20 • Igualmente, se emplean sustancias gaseosas para aumentar el peso molecular de polisilazanos. Aquí pasan a emplearse, p. ej., BH_3 (documento US 5262553 A), mezclas gaseosas consistentes en $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (documento EP 412915 A1), mezclas de HCl y HBr , o bien ozono.
- 25 • Para el denominado precursor ABSE (policarbosilazano, bis-sililetano amonolizado) se describe una combinación de reacción a base de hidrosililación, amonolisis y subsiguiente tratamiento posterior térmico (S. Kokott, G. Motz, "Soft Materials" (2007), Volumen de Datos 2006, 4 (2 - 4), 165 - 174). El precursor ABSE no está comercialmente disponible, y mediante el tratamiento posterior térmico no pueden ajustarse de forma reproducible las propiedades.
- 30 • Muy a tiempo se describió por Müller y Rochow el uso de sales de amonio (Carl R. Krüger, Eugene G. Rochow, "Journal of Polymer Science", Parte A, Vol. 2 (1964), página 3179). Polisilazanos líquidos se calientan fuertemente en presencia de NH_4Cl , NH_4Br o NH_4I , con el fin de obtener productos cerosos. Corriu (R.J.P. Corriu, D. Leckerq, P.H. Mutin, J.M. Planeix, A. Vioux, "Journal of Organometallic Chemistry", 406, 1991, pág. C1) utiliza Bu_4NF y encuentra un aumento del peso molecular. En estos casos, se obtienen en última instancia productos insolubles y no fundibles (durómeros). No se consigue una elaboración ulterior.

35 En resumen, se puede decir que todos los procedimientos descritos no cumplen el requisito de un método reproducible que polímeros sólidos de alto peso molecular que sean solubles y fundibles, o bien no son adecuados para un procedimiento industrial, utilizando materias primas comercialmente disponibles.

40 Sorprendentemente, se encontró entonces que mediante la combinación a base de un medio de reacción especial, una cantidad definida de catalizador, el uso controlado exactamente en el tiempo de un reactivo de detención, las concentraciones ajustadas de manera definida de las sustancias de partida y la temperatura de reacción se pueden transformar polisilazanos líquidos, comercialmente disponibles, de forma reproducible en productos sólidos, fundibles y solubles. El procedimiento se caracteriza porque mediante la variación de las condiciones de reacción se pueden ajustar con exactitud las propiedades del polímero (peso molecular, intervalo de reblandecimiento) de los productos sólidos.

45 La invención se refiere, por lo tanto a un procedimiento para la preparación de polímeros precerámicos de alto peso molecular, sólidos, fundibles y termoplásticos mediante reacción de polisilazanos líquidos de bajo peso molecular en un disolvente, en presencia de un catalizador bajo la interrupción de la reacción con un reactivo de interrupción tan pronto como se haya alcanzado el grado de polimerización deseado. Como reactivo de interrupción pasan a emplearse en este caso: hidruros elegidos del grupo KH , NaH , LiH , CaH_2 , LiAlH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ y NaBH_4 .

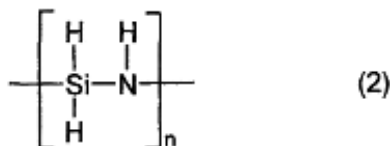
Como polisilazanos líquidos de bajo peso molecular se emplean preferiblemente polisilazanos o una mezcla de polisilazanos de la fórmula general (1)



en donde R' , R'' , R''' son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo, arilo, vinilo o (trialcoxisilil)alquilo eventualmente sustituido, en donde en el caso de n se trata de un número entero, y n está dimensionado de manera que el polisilazano presenta un peso molecular medio numérico de 150 a 150.000 g/mol.

Particularmente adecuados son en este caso aquellos polisilazanos en los que R', R'', R''', independientemente uno de otro, representan un radical del grupo hidrógeno, metilo, etilo, propilo iso-propilo, butilo, iso-butilo, terc.-butilo, fenilo, tolilo, vinilo o 3-(trietoxisilil)-propilo, 3-(trimetoxisililpropilo).

En una forma de realización preferida, se utilizan perhidropolisilazanos de la fórmula (2)



5

en donde en el caso de n se trata de un número entero y n está dimensionado de modo que el polisilazano presenta un peso molecular medio numérico de 150 a 150.000 g/mol.

En otra forma de realización preferida, como reactivos de partida se emplean polisilazanos de la fórmula (3)



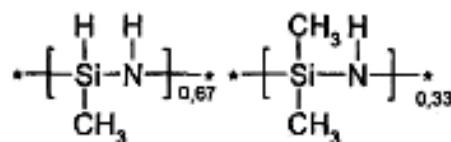
10 en donde R', R'', R''', R*, R** y R***, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo, arilo, vinilo o (trialcoxisilil)alquilo eventualmente sustituido, estando n y p dimensionados de manera que el polisilazano presenta un peso molecular medio numérico de 150 a 150.000 g/mol.

Particularmente preferidos son compuestos, en los que

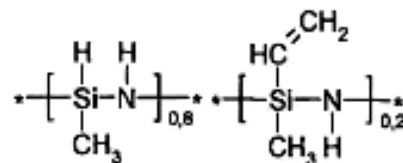
- R', R'' y R*** representan hidrógeno y R'', R* y R** representan metilo;
- 15 - R', R'' y R*** representan hidrógeno y R'', R* representan metilo y R** representa vinilo;
- R', R'', R* y R*** representan hidrógeno y R'' y R** representan metilo.

Como ejemplo, esto se muestra para las materias primas KiON ML22 y HTT 1800 utilizadas:

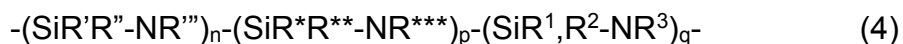
KiON ML 33: R' = H, R'' = metilo, R''' = H
 R* = R** = metilo, R*** = H
 n = 0,67
 p = 0,33



KiON HTT 1800: R' = H, R'' = metilo, R''' = H
 R* = metilo, R** = vinilo, R*** = H
 n = 0,8
 p = 0,2



20 Asimismo, de manera preferida se emplean polisilazanos de la fórmula (4)



en donde R', R'', R''', R*, R**, R***, R¹, R² y R³, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o radical alquilo, arilo, vinilo o (trialcoxisilil)alquilo eventualmente sustituido, estando n, p y q dimensionados de manera que el polisilazano presenta un peso molecular medio numérico de 150 a 150.000 g/mol.

25

Particularmente preferidos son compuestos en los que

R', R'' y R''' representan hidrógeno y R'', R*, R** y R² representan metilo, R³ representa (trietoxisilil)propilo y R¹ representa alquilo o hidrógeno.

5 La concentración de las materias primas de polisilazano utilizadas en el medio de reacción se elige de manera que se garantice una mezclado a fondo suficiente. En este caso, se ha de elegir el intervalo de concentraciones de 20 a 80 % en peso. Particularmente preferido es el intervalo de 30 a 70 % en peso, de manera muy particularmente preferida el intervalo de 33 - 66 % en peso.

10 Como medio de reacción se adecúan particularmente disolventes orgánicos que no contienen agua así como grupos reactivos (tales como grupos hidroxilo o amino). En este caso, se trata, por ejemplo, de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, hidrocarburos halogenados, ésteres, tales como acetato de etilo o acetato de butilo, cetonas, tales como acetona o metiletilcetona, éteres, tales como tetrahidrofurano o dibutiléter, así como mono- y poli-alquilenglicoldialquiléteres (glimas) o mezclas a base estos disolventes.

15 Como medio de reacción pasan a emplearse, en particular, disolventes apróticos, tales como, p. ej.: dietiléter, ciclohexano, HMPTA, THF, tolueno, hidrocarburos clorados, pentano, hexano y dibutiléter. Particularmente preferidos son THF, tolueno, hidrocarburos clorados, dietiléter y dibutiléter.

El procedimiento puede llevarse a cabo en el intervalo de temperaturas de -20 °C a 110 °C, se prefiere el intervalo entre 0 y 80 °C, se prefiere muy particularmente el intervalo de temperaturas entre 15 y 50 °C.

El procedimiento puede llevarse a cabo en un intervalo de presiones de 300 mbar a 30 bares, se prefiere el intervalo entre 500 mbar y 5 bares, se prefiere muy particularmente el intervalo de presiones entre 750 mbar y 3 bares.

20 Como catalizador se utilizan los cloruros, bromuros, yoduros, fluoruros e hidróxidos de sales de amonio tetraalquil-sustituidas. A modo de ejemplo se pueden mencionar: cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, yoduro de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio, bromuro de tetraetilamonio, yoduro de tetraetilamonio, fluoruro de tetraetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, yoduro de tetrabutilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio, pero también catalizador de Schwesinger y catalizadores de transferencia de fases (PIP). Se prefieren particularmente sales de tetrabutilamonio y reactivo de Schwesinger.

25 La concentración del catalizador debería estar preferiblemente en el intervalo de 0,01 % en peso a 10 % en peso. En particular, se prefieren concentraciones entre 0,1 % en peso y 5 % en peso. Muy particularmente preferido es el intervalo entre 0,15 % en peso y 2 % en peso.

30 Durante la reacción se forman productos gaseosos (hidrógeno, amoníaco, silanos). Por lo tanto, es conveniente llevar a cabo de forma controlada en el tiempo la adición del catalizador. Así, se prefiere una adición en el espacio de 10 a 200 min, muy particularmente el intervalo entre 20 y 100.

Es conveniente llevar a cabo el procedimiento bajo gas protector, dado que los polisilazanos utilizados son propensos a la oxidación y a la hidrólisis.

35 Como reactivo de interrupción pasan a emplearse hidruros del grupo KH, NaH, LiH, CaH₂, LiAlH₄, Ca(BH₄)₂ y NaBH₄. Preferiblemente se emplean NaH, LiAlH₄, NaBH₄ y Ca(BH₄)₄.

40 El reactivo de interrupción debe añadirse de manera exacta en el tiempo y en forma disuelta. Como disolventes para el reactivo de interrupción se adecúan, en particular, las sustancias mencionadas como medio de reacción. La concentración de los reactivos de interrupción en las soluciones debería oscilar entre 2 y 70 %, preferiblemente entre 3 y 30 % y de manera muy particularmente preferida entre 5 y 10 %. El momento de la adición del reactivo de interrupción puede determinarse mediante el seguimiento del gas hidrógeno resultante. El instante preferido para la adición del reactivo de interrupción se alcanza cuando la corriente de hidrógeno alcanza ya solo 1/10 del valor máximo.

El aislamiento del producto puede tener lugar, por ejemplo, mediante cristalización a bajas temperaturas y subsiguiente filtración o mediante concentración de la mezcla de reacción.

45 La caracterización de los productos finales tiene lugar mediante determinación de la distribución del peso molecular mediante GPC, así como de los intervalos de reblandecimiento. Exámenes reológicos proporcionan información sobre el grado de la reticulación.

50 Resultan polisilazanos sólidos con un peso molecular de al menos 2000 g/mol a 2 millones g/mol, en particular de 10.000 g/mol a 1 millón g/mol. El grado de reticulación y, con ello, el intervalo de reblandecimiento puede ajustarse mediante la elección de las condiciones de reacción de manera arbitraria entre -15 °C y 180 °C. Los productos obtenidos son estables durante al menos 12 meses en el caso de almacenamiento de acuerdo con las normas y pueden disolverse en cualquier momento en disolventes polares y no polares apróticos habituales. En el caso de un control insuficiente de las condiciones de reacción, se obtienen sustancias insolubles y no fundibles.

Disolventes preferidos para la disolución son, p. ej., éteres (THF) e hidrocarburos no polares (hexano, éter de petróleo).

Estos polisilazanos preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar de forma reproducible, son térmicamente estables, fundibles y solubles, y poseen un elevado peso molecular. Se distinguen, además, porque son estables al almacenamiento durante al menos 12 meses y se pueden elaborar con los métodos industriales habituales, tales como, p. ej., extrusión, moldeo por inyección, hilatura en masa fundida, calandrado, insuflado de láminas y cuerpos huecos, conformación por rotación, sinterización en lecho fluido, inyección a la llama y prensado por inyección (RTM o bien DP-RTM).

Ejemplos

10 Ejemplo 1

A 3,0 kg de KiON ML 33 y 1,5 kg de THF se añade a temperatura ambiente, en el espacio de 40 min, una solución de 27,1 g de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) disuelta con 513 g de THF. Después de finalizada la adición, se continúa agitando todavía durante 30 min y, a continuación, se añaden 7,5 g de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ suspendidos en 133,5 g de THF. La mezcla se agita durante otros 35 min. Finalmente, el THF se separa a temperatura elevada y presión reducida. Permanecen 2,76 g de un polisilazano sólido con un punto de reblandecimiento de $\sim 90^\circ\text{C}$ y un M_w de 38.000 g/mol.

Ejemplo 2

A 100 g de KiON ML 33 y 0,2 kg de THF se añade a temperatura ambiente, en el espacio de 40 min, una solución de 0,26 g de TBAF disuelta con 20 g de THF. Después de finalizada la adición, se continúa agitando todavía durante 90 min y, a continuación, se añaden 0,25 g de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ suspendidos en 5 ml de THF. La mezcla se agita durante otros 30 min. Finalmente, el THF se separa a temperatura elevada y presión reducida. Permanecen 87,9 g de un polisilazano sólido con un punto de reblandecimiento de $\sim 50^\circ\text{C}$ y un M_w de 4190 g/mol.

Ejemplo 3

En un matraz de cuatro bocas de 2 l, inertizado con argón, con agitador, termómetro y refrigerador, se disponen 0,075 kg de THF y 150 g de KiON HTT 1800 liberado de componentes de bajo punto de ebullición. En el espacio de 30 min se añade dosificadamente una solución de 0,375 mg de TBAF disuelta en 27,16 ml de THF. Después de un tiempo de agitación posterior de 30 min, se añaden a la solución de reacción 375 mg de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ en 7,5 ml de THF y, con ello, se interrumpe la reacción. Después de separar el disolvente, queda un sólido blanco que solidifica a aprox. 110°C y posee un M_w de 116.000 g/mol.

30 Ejemplo 4

En un matraz de una boca de 1 L inertizado con nitrógeno, con núcleo magnético y refrigerador, se disponen a TA 200 g de THF, 100 g de KiON HTT 1800 y 100 g de KiON ML 33. La mezcla homogénea se combina en el espacio de 60 min con una solución consistente en 500 mg de TBAF en 38,2 ml de THF. Se continúa agitando durante 30 min y se interrumpe con 491 mg de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ en 10 ml de THF. Después de la destilación queda un sólido con un punto de reblandecimiento de aprox. 60°C y un peso molecular M_w de 10.100 g/mol.

Ejemplo 5

En un matraz de una boca de 1 l inertizado con argón, con núcleo magnético y refrigerador, se pesan a TA 200 g de dietiléter y 100 g de Ceraset PSZ 20 y se mezclan bien a fondo. En el espacio de 5 min se añade una mezcla a base de 1 ml de solución de TBAF/THF 1 M y 19 ml de dietiléter. Después de 30 min de reacción ulterior, adiciones de 0,25 g de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ en dietiléter y agitación adicional durante 30 min, se separa el disolvente. Permanece una masa fundida muy viscosa a 115°C que consolida de forma vítrea durante el enfriamiento. $M_w = 21.300$ g/mol.

Ejemplo 6

Un matraz de 500 ml inertizado se carga con 80 g de tolueno y 40 g de Ceraset PSZ 20. En el espacio de 10 min se añade una solución a base de 0,4 ml de hidróxido de tetrabutilamonio 1 M y 7,6 ml de tolueno y se continúa agitando durante 25 min. La adición de 2 ml de tolueno, en los que está suspendido 0,1 g de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ interrumpe por completo la reacción. Después de la separación del disolvente, permanece una sustancia cerosa a la temperatura ambiente que posee un M_w de 20.900 g/mol.

Ejemplo 7

En un matraz de 4 l se mezclan 300 g de THF con 600 g de KiON ML 33. En el espacio de 30 min se dosifican 6 ml de una solución de TBAF 1 M diluida con 114 ml de THF y, a continuación, se deja agitar durante 30 min. Se interrumpe con 14 mmol de LiBH_4 en 7 ml de THF. Después de la filtración y separación del disolvente, se obtiene una masa fundida que se consolida de forma vítrea. El M_w asciende a 17.350 g/mol.

Ejemplo 8

0,22 ml de una solución 0,3 M de fluoruro de tetrakis[tris(dimetilamino)fosforanilidenamino]fosfonio en benceno se disponen en 40 ml de THF y en el espacio de 10 min se añaden 10 g de KiON HTT 1800. Después de interrumpir con $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ y separar el disolvente, se obtiene un sólido, cuyo M_w se encuentra en 6200 g/mol.

5 **Ejemplo 9**

En un matraz de 4 l se mezclan 300 g de THF con 600 g de KiON ML 33. En el espacio de 30 min se dosifican 6 ml de una solución de TBAF 1 M diluida con 114 ml de THF y, a continuación, se deja agitar durante 30 min. Se interrumpe con 14 mmol de NaH en 7 ml de THF. Después de la filtración y separación del disolvente, se obtiene una masa fundida que se consolida de forma vítrea. El M_w asciende a 28.840 g/mol.

10 **Ejemplo 10**

Se disponen 90 g de KiON HTT 1800 y 210 g de THF y se enfría a 0 °C. Bajo intensa agitación se aportan dosificadamente en el espacio de 60 min, 15 ml de THF en los que están disueltos 450 mg de TBAF. Se continúa agitando durante 60 min a 0 °C, se calienta hasta 20 °C y luego se interrumpe con 300 mg de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ en 50 ml de THF. Después de separar por destilación el THF, permanece un sólido ceroso con un M_w de 1650 g/mol.

15 **Ejemplo Comparativo 1**

En un matraz de 4 l se mezclan 300 g de THF con 600 g de KiON ML 33. En el espacio de 30 min se dosifican 6 ml de una solución de TBAF 1 M diluida con 114 ml de THF y, a continuación, se deja agitar durante la noche. Después de la filtración y separación del disolvente, se obtiene un sólido insoluble y no fundible.

Ejemplo Comparativo 2

20 En un matraz de una boca de 1 L inertizado con nitrógeno, con núcleo magnético y refrigerador, se disponen a TA 200 g de THF, 100 g de KiON HTT 1800 y 100 g de KiON ML 33. La mezcla se combina en el espacio de 45 min con una solución consistente en 1500 mg de TBAF en 38,2 ml de THF. Después de continuar agitando durante 30 min se puede reconocer un sólido blanco que se forma, cuya masa aumenta rápidamente. El sólido es insoluble y no fundible.

25 **Ejemplo Comparativo 3**

200 g de KiON ML 33 se disponen en matraz de 3 bocas de 500 ml y se mezclan bajo intensa agitación con 5 ml de una solución de TBAF / THF 1 M. Se forma un sólido blanco en el lugar de goteo. Después de finalizada la adición, se continúa agitando durante 60 min y se obtiene un contenido del matraz de dos fases. El sólido separado es insoluble y no se funde.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polímeros precerámicos de alto peso molecular, sólidos, fundibles y termoplásticos mediante reacción de polisilazanos líquidos de bajo peso molecular en un disolvente, en presencia de un catalizador bajo la interrupción de la reacción con un reactivo de interrupción tan pronto como se haya alcanzado el grado de polimerización deseado y por que como reactivo de interrupción pasan a emplearse hidruros elegidos del grupo KH, NaH, LiH, CaH₂, LiAlH₄, Ca(BH₄)₂ y NaBH₄.

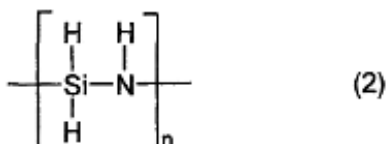
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplean polisilazanos o una mezcla de polisilazanos de la fórmula general (1)



en donde R', R'', R''' son iguales o diferentes, e independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo, arilo, vinilo o (trialcoxisilil)alquilo eventualmente sustituido, en donde en el caso de n se trata de un número entero, y n está dimensionado de manera que el polisilazano presenta un peso molecular medio numérico de 150 a 150.000 g/mol.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que se emplean polisilazanos, en los que R', R'', R''', independientemente uno de otro, representan un radical del grupo hidrógeno, metilo, etilo, propilo iso-propilo, butilo, iso-butilo, terc.-butilo, fenilo, toliilo, vinilo o 3-(trietoxisilil)-propilo, 3-(trimetoxisililpropilo).

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se utilizan perhidropolisilazanos de la fórmula (2)



en donde en el caso de n se trata de un número entero y n está dimensionado de modo que el polisilazano presenta un peso molecular medio numérico de 150 a 150.000 g/mol.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como catalizadores se utilizan cloruros, bromuros, yoduros, fluoruros e hidróxidos de sales de amonio tetraalquil-sustituidas.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la concentración del catalizador en la mezcla de reacción se encuentra en el intervalo de 0,01 % en peso y 10 % en peso.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como disolventes pasan a emplearse disolventes orgánicos que no contienen agua así como grupos reactivos, en particular hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la concentración de las sustancias de partida en el medio de reacción se encuentra en el intervalo de 20 - 80 % en peso.